

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 31 30715 A1

⑤1 Int. Cl. 3:

C03 C 3/30

C 03 C 3/08

C 03 C 3/10

C 03 C 3/14

C 03 C 3/18

②1 Aktenzeichen:

P 31 30 715.9

②2 Anmeldetag:

3. 8. 81

④3 Offenlegungstag:

25. 2. 82

Behördeneigentum

DE 31 30715 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

07.08.80 JP P107781-80

⑦2 Erfinder:

Shizuo, Matsumaru; Kazufumi, Ishibashi, Sagamihara,
Kanagawa, JP

⑦1 Anmelder:

Nippon Kogaku K.K., Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;
Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal Tech;
Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob, P., Dipl.-Ing.;
Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meister, W., Dipl.-Ing.;
Hilgers, H., Dipl.-Ing.; Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,
Pat.-Anw., 8000 München

⑤4 Optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Streuung

Die Erfindung betrifft ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringer Streuung auf Basis eines B_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3 -F-Systems, das frei von den schädlichen Stoffen Thorium und Cadmium ist und folgende Zusammensetzung in Gewichts-% hat:

B_2O_3 20-37

La_2O_3 34-60

Yb_2O_3 1-32

F 0,1- 7

SiO_2 0- 3

R_2O 0- 6

(R_2O ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von Li_2O , Na_2O , und K_2O)

RO 0-18

(RO ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von MgO , CaO , SiO , BaO und ZnO)

Y_2O_3 0-23

ZrO_2 0-11

Ta_2O_5 0-12

Nb_2O_5 0- 5

PbO 0- 6

WO_3 0-10

Al_2O_3 0- 4

TiO_2 0- 5

GeO_2 0-16

Gd_2O_3 0-12

(Der Fluorgehalt zeigt die Höhe der Substitution mit Sauerstoff, wenn Glas 100% ist.)

(31 30 715 - 25.02.1982)

DE 31 30715 A1

1001

3130715

GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & PARTNER

PATENTANWÄLTE
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

A GRÜNECKER, DPL.-ING.
DR. H. KINKELDEY, DPL.-ING.
DR. W. STOCKMAIR, DPL.-ING., A.E.E. (CALTECH)
DR. K. SCHUMANN, DPL.-PHYS.
P. H. JAKOB, DPL.-ING.
DR. G. BEZOLD, DPL.-CHEM.
W. MEISTER, DPL.-ING.
H. HILGERS, DPL.-ING.
DR. H. MEYER-PLATH, DPL.-ING.

1

5

8000 MÜNCHEN 22
MAXIMILIANSTRASSE 43

10

P 16 424

NIPPON KOGAKU K.K.
2-3, Marunoushi 3-chome
Chiyoda-ku
Tokyo, Japan

3. August 1981

15

20 Optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger
Streuung

25

P a t e n t a n s p r ü c h e

30

1. Optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringer Streuung, frei von Thorium und Cadmium, das folgende Zusammensetzung in Gew.-% besitzt:

35

B_2O_3	20 - 37
La_2O_3	34 - 60
Yb_2O_3	1 - 32
F	0,1 - 7
SiO_2	0 - 3
R_2O	0 - 6

1 (R_2O ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von Li_2O , Na_2O und K_2O)

RO 0 - 18

5

(RO ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von MgO , CaO , SiO , BaO und ZnO)

	Y_2O_3	0 - 23
10	ZrO_2	0 - 11
	Ta_2O_3	0 - 12
	Nb_2O_5	0 - 5
	PbO	0 - 6
15	WO_3	0 - 10
	Al_2O_3	0 - 4
	TiO_2	0 - 5
	GeO_2	0 - 16
20	Gd_2O_3	0 - 12

(Der Fluorgehalt zeigt die Höhe der Substitution mit Sauerstoff, wenn Glas 100 % ist.)

25

2. Optisches Glas gemäß Anspruch 1, wobei der Gehalt an F 0,5 - 7 Gew.-% beträgt.

3. Optisches Glas gemäß Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung:

	B_2O_3	24 - 37 Gew.-%
	La_2O_3	35 - 50 "
35	Yb_2O_3	5 - 15 "
	F	0,1 - 4,1
	CaO	0 - 6
	SrO	0 - 2

03-10-81

3130715

3

1	BaO	0 - 8
	ZnO	0 - 8
	Y_2O_3	0 - 11
5	ZrO_2	0 - 7
	Ta_2O_5	0 - 12
	Nb_2O_5	0 - 5
	GeO_2	0 - 16
10	Gd_2O_3	0 - 12

4. Optisches Glas gemäß Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung:

15	B_2O_3	26 - 37 Gew.-%
	La_2O_3	35 - 50
	Yb_2O_3	9 - 15
	F	0,1 - 2,5
20	SrO	0 - 2
	BaO	0 - 3
	ZnO	0 - 6
	Y_2O_3	0 - 7
25	ZrO_2	0 - 7

30

35

03-01-81

3130715

GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & PARTNER

PATENTANWÄLTE
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

A. GRÜNECKER, DPL. ING.
DR. H. KINKELDEY, DPL. ING.
DR. W. STOCKMAIR, DPL. ING. & E. CALTECH
DR. K. SCHUMANN, DPL. PHYS.
P. H. JAKOB, DPL. ING.
DR. G. BEZOLD, DPL. CHEM.
W. MEISTER, DPL. ING.
H. HILGERS, DPL. ING.
DR. H. MEYER-PLATH, DPL. ING.

8000 MÜNCHEN 22
MAXIMILIANSTRASSE 43

P 16 424

20 Optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger
Streuung

25 Beschreibung

Die Erfindung betrifft optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Streuung.

30 Bekanntes optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Streuung enthielt in den meisten Fällen Thorium-oxid oder Cadmiumoxid als einen Bestandteil, der dem Glas einen hohen Brechungsindex und eine geringe
35 Streuung charakteristisch leiht. Thorium hat radioaktive Eigenschaften und ist deshalb wie Cadmium für den menschlichen Körper schädlich. Aus diesem Grunde soll die Verwendung solcher Stoffe bei der Glasherstellung vermieden werden. Anstelle von Thorium und

- 1 Cadmium ist Ytterbiumoxid bekannt als ein Bestandteil,
der Glas einen hohen Brechungsindex und eine niedrige
Streuungscharakteristik verleiht (siehe japanische
Patentveröffentlichung Nr. 25323/1978). Dieses Glas
5 besitzt aber nicht genügend Stabilität, um Entglasen
zu verhindern und ist deshalb weder für die Produktion
im industriellen Maßstab geeignet, noch ist die Abbe'sche
Zahl ausreichend groß.
- 10 Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein optisches
Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Streuung
zu schaffen, dessen Grundlage ein Vierkomponentensystem
 B_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3 -F ist und das frei von Thorium und
Cadmium ist und dessen Brechungsindex (nd) von 1,69
15 bis 1,81 reicht und dessen Abbe'sche Zahl 45 bis 59
beträgt. Die wichtigsten Grundzüge der Erfindung wurden
umrissen, um die ausführliche Beschreibung verständlich
zu machen und ihren Wert aufzuzeigen. Zusätzliche Merk-
male der Erfindung, die anschließend beschrieben werden
20 bilden die Grundlage der Patentansprüche. Die Grund-
lage der vorliegenden Offenbarung kann leicht als Aus-
gangsbasis für verschiedene Möglichkeiten verwendet
werden, um die einzelnen Absichten der Erfindung auszu-
führen. Es ist deshalb darauf hinzuweisen, daß die Pa-
25 tentansprüche auch solche gleichwertigen Ausführungen
beinhalten, die nicht vom Inhalt und Rahmen der Er-
findung abweichen.
- 30 Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß das Vierkomponenten-
system-Glas aus B_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3 -F, dessen Zusammen-
setzung später erläutert wird, einen hohen Brechungs-
index besitzt und eine bemerkenswerte niedrige Ver-
flüssigungstemperatur hat im Vergleich zu den bekannten
Dreikomponentensystem-Gläsern und deshalb erstaunlich
35 stabil gegen Entglasen ist und leicht und stabil im
industriellen Maßstab hergestellt werden kann. Man hat
auch gefunden, daß das Vierkomponentensystem-Glas einen

- 1 hohen Brechungsindex und darüber hinaus eine niedrige Streuungscharakteristik, nämlich eine große Abbe'sche Zahl hat, die bei Gläsern der bekannten Zusammensetzung nicht erreicht wird und daß darüber hinaus dieses Glas
- 5 leicht und stabil hergestellt werden kann. So hat z.B. ein bekanntes Glas einen Brechungsindex von ungefähr 1,75 und eine maximale Abbe'sche Zahl von 53,4, während das erfindungsgemäße Glas bei gleichem Brechungsindex eine Abbe'sche Zahl hat, die bis 54,9 geht. Weiterhin
- 10 hat ein bekanntes Glas einen Brechungsindex von ungefähr 1,70 bei einer Abbe'schen Zahl von maximal 55,8, während die Abbe'sche Zahl eines erfindungsgemäßen Glases bei gleichem Brechungsindex bis zu 58,8 beträgt.
- 15 Es wurde außerdem gefunden, daß das gewünschte Glas stabiler und leichter hergestellt werden kann, wenn man dem Vierkomponentensystem-Glas aus B_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3 -F noch einen Bestandteil, wie SiO_2 , R_2O , (R_2O ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von Li_2O , Na_2O , und K_2O), RO (RO ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von MgO , CaO , SrO , BaO und ZnO), Y_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , PbO , WO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , GeO_2 und Gd_2O_3).
- 25 Die vorliegende Erfindung betrifft ein optisches Glas mit folgender Zusammensetzung:

	B_2O_3	20 - 37 Gew.-%
30	La_2O_3	34 - 60
	Yb_2O_3	1 - 32
	F	0,1 - 7
	SiO_2	0 - 3
35	R_2O	0 - 6

(R_2O ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von Li_2O , Na_2O und K_2O)

1 RO 0 - 18

(RO ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von MgO, CaO, SiO, BaO und ZnO)

5 Y₂O₃ 0 - 23
 ZrO₂ 0 - 11
 Ta₂O₅ 0 - 12
 10 Nb₂O₅ 0 - 5
 PbO 0 - 6
 WO₃ 0 - 10
 Al₂O₃ 0 - 4
 15 TiO₂ 0 - 5
 GeO₂ 0 - 16
 Gd₂O₃ 0 - 12

20 (Der Gehalt an Fluor gibt die Höhe der Substitution mit Sauerstoff an, wenn Glas 100 % ist.)

Wenn der Gehalt an B₂O₃ weniger als 20 % ist, besitzt das Glas nicht genügend Stabilität gegen Entglasen und wenn der Gehalt höher als 37 % ist, dann wird der Brechungsindex verringert, und es kann nicht für den gewünschten Zweck verwendet werden. Wenn der Gehalt an La₂O₃ weniger als 34 % beträgt, wird der Brechungsindex herabgesetzt, und das Glas ist für diese Verwendung nicht geeignet: Übersteigt der Gehalt 60 %, wird die Stabilität gegen Entglasen verringert. Beträgt der Gehalt an Yb₂O₃ weniger als 1 % oder mehr als 32 %, dann wird die Stabilität gegen Entglasen verringert. Es verringert sich die Stabilität gegen Entglasen, wenn der Gehalt an Fluor weniger als 0,1 % und mehr als 7 % beträgt. SiO₂ fördert die Stabilität gegen Entglasen und die chemische Beständigkeit; wenn der Ge-

8.

- 1 halt jedoch höher als 3 % ist, wird es beim Schmelzvorgang ungeschmolzen bleiben und das Schmelzen unerwünschterweise verlängern. R_2O verringert die Viskosität des Glases und erleichtert dadurch die Glasbildung;
- 5 bei einem Gehalt von mehr als 6 % wird jedoch die Stabilität gegen Entglasen verringert. RO verbessert die Stabilität gegen Entglasen; wenn der Gehalt jedoch über 18 % übersteigt, wird die Stabilität gegen Entglasen reduziert. Y_2O_3 erhöht die Abbe'sche Zahl des Glases
- 10 und verbessert die chemische Beständigkeit; wenn der Gehalt jedoch 23 % übersteigt, wird die Stabilität gegen Entglasen verringert. ZrO_2 erhöht den Refraktionsindex des Glases und die chemische Beständigkeit; ist der Gehalt jedoch höher als 11 %, wird die Stabilität gegen
- 15 Entglasen verringert. Ta_2O_5 erhöht den Brechungsindex des Glases, die Stabilität gegen Entglasen und die chemische Beständigkeit; ist der Gehalt jedoch höher als 12 %, wird die Abbe'sche Zahl verringert, und das Glas wird dadurch für den Verwendungszweck unbrauchbar.
- 20 Nb_2O_3 erhöht den Brechungsindex des Glases und die chemische Beständigkeit; übersteigt der Gehalt 5 %, wird es in zunehmenden Maße gefärbt und dadurch nicht mehr verwendbar. PbO erhöht den Brechungsindex des Glases; ist der Gehalt jedoch höher als 6 %, wird es
- 25 gefärbt und dadurch nicht mehr verwendbar. WO_3 erhöht den Brechungsindex und die Stabilität gegen Entglasen; ist der Gehalt jedoch höher als 10 %, wird es zunehmend gefärbt und nicht mehr verwendbar. Al_2O_3 erhöht die chemische Beständigkeit; übersteigt der Gehalt jedoch
- 30 4 %, wird der Brechungsindex reduziert, und das Glas wird für die gewünschte Anwendung ungeeignet. TiO_2 erhöht den Brechungsindex des Glases und die chemische Beständigkeit; ist der Gehalt jedoch höher als 5 %, wird es gefärbt und dadurch unbrauchbar. GeO_2 erhöht
- 35 die Stabilität gegen Entglasen; ist der Gehalt jedoch höher als 16 %, wird das Glas instabil gegen Entglasen.

8.9.

- 1 Gd_2O_3 erhöht den Brechungsindex und die chemische Beständigkeit; ist der Gehalt aber höher als 12 %, wird das Glas unbeständig gegen Entglasen.
- 5 Glas mit den nachfolgenden Zusammensetzungen übertrifft hinsichtlich der Stabilität gegen Entglasen die erfindungsgemäßen Gläser mit den vorgenannten Zusammensetzungsbereichen:
 - 10 B_2O_3 24 - 37 Gew.-%
 La_2O_3 35 - 50
 Yb_2O_3 5 - 15
F 0,1 - 4,1
 - 15 CaO 0 - 6
SrO 0 - 2
BaO 0 - 8
ZnO 0 - 8
 Y_2O_3 0 - 11
 - 20 ZrO_2 0 - 7
 Ta_2O_5 0 - 12
 Nb_2O_5 0 - 5
 GeO_2 0 - 16
 - 25 Gd_2O_3 0 - 12

Glas der folgenden Zusammensetzung ist noch besser hinsichtlich der Stabilität gegen Entglasen:

- 30 B_2O_3 26 - 37 Gew.-%
 La_2O_3 35 - 50
 Yb_2O_3 9 - 15
- 35 F 0,1 - 2,5
SrO 0 - 2

7
10.

1	BaO	0 - 3
	ZnO	0 - 6
	Y ₂ O ₃	0 - 7
5	ZrO ₂	0 - 7

Das erfindungsgemäße Glas kann unter Verwendung eines Oxids, Carbonats, Nitrats oder Fluorids als Ausgangsmaterial einer jeden Komponente hergestellt werden.

10 Man wiegt das gewünschte Gewichtsverhältnis ab, mischt die Komponente sorgfältig, gibt das Gemisch in einen Platinschmelztiegel und erhitzt in einem elektrischen Ofen auf 1200 - 1400° C, rührt und homogenisiert es, nachdem es geschmolzen und gereinigt ist und gießt es

15 dann in eine eiserne Gießform.

Die Zusammensetzung (in Gewichtsprozent), die Brechungsindices (nd) und die Abbe'schen Zahlen (vd) einzelner Ausführungsformen des optischen Glases sind in Tabelle 1

20

25

30

35

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B ₂ O ₃	34,23	30,51	29,74	25,64	35,69	30,02	31,56	34,23	33,93	28,06	20,05
La ₂ O ₃	41,32	49,15	55,79	43,58	56,00	54,97	58,88	39,52	37,03	37,81	47,60
Yb ₂ O ₃	24,45	20,34	4,47	30,78	8,31	15,01	9,56	12,00	12,40	9,35	4,81
F	0,64	1,46	1,91	2,18	1,78	4,16	6,44	0,64	0,66	0,88	4,70
SiO ₂									1,23		
Li ₂ O											
Na ₂ O										4,68	
K ₂ O											3,51
MgO											
CaO										2,81	
SrO								0,90			
BaO									1,37	1,87	
ZnO								4,16	4,30	12,15	
PbO											4,81
Y ₂ O ₃								4,69	6,60		9,61
ZrO ₂								4,50	3,14		
Ta ₂ O ₅											
Nb ₂ O ₅											
WO ₃											
Al ₂ O ₃											
TiO ₂										3,27	9,61
GeO ₂											
Gd ₂ O ₃	1,7371	1,7570	1,7291	1,7588	1,7392	1,7484	1,7391	1,7459	1,7356	1,7233	1,7702
nd	54,4	53,6	53,7	53,6	55,1	54,9	55,5	52,3	53,2	53,9	51,2
Vd											

-12-

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
B ₂ O ₃	24.50	29.35	35.93	26.42	27.00	32.01	28.67	26.89	24.04	34.21	24.88
La ₂ O ₃	42.82	39.09	35.72	47.17	39.70	37.00	47.91	42.38	37.42	39.55	37.50
Yb ₂ O ₃	20.42	9.54	6.61	7.29	13.50	1.41	12.52	11.52	14.56	11.99	14.90
P	5.04	4.07	3.31	4.64	4.35	0.55	2.14	0.69	0.75	0.64	0.63
SiO ₂						1.88			2.14		
Li ₂ O	1.63										
Na ₂ O											
K ₂ O											
MgO	2.45							4.80			
CaO			4.73	1.82							
SrO				6.37							
BaO							2.01		1.03	0.90	0.97
ZnO		7.34	6.61			6.03	4.11		5.54	4.16	5.20
PbO											
Y ₂ O ₃		9.54				21.66	4.78			4.69	
ZrO ₂					9.00				5.94	4.50	5.57
Ta ₂ O ₅	4.09			10.93					9.33		10.98
Nb ₂ O ₅		3.67									
WO ₃	4.09				8.10						
Al ₂ O ₃		1.47			2.70						
TiO ₂								14.41			
GeO ₂											
Gd ₂ O ₃			10.40								
nd	1.7523	1.6998	1.7233	1.7145	1.7595	1.7369	1.7387	1.7674	1.7969	1.7481	1.80614
vd	51.8	58.8	56.8	55.8	50.2	53.0	53.8	52.2	46.7	52.3	45.9

10- 13.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	23	24	25
B ₂ O ₃	28.28	23.94	30.82
La ₂ O ₃	42.34	42.75	39.09
Yb ₂ O ₃	13.37	11.53	9.54
F	3.45	3.54	4.07
SiO ₂	0.41		
Li ₂ O	0.54	0.54	
Na ₂ O		1.56	
K ₂ O		1.44	
MgO	0.82	0.82	
CaO	0.61	0.94	
SrO	2.12		
BaO	0.46	0.62	
ZnO	1.43	4.05	7.34
PbO		1.60	
Y ₂ O ₃	2.20	3.20	9.54
ZrO ₂	1.05		
Ta ₂ O ₅	5.01	1.36	
Nb ₂ O ₅			3.67
WO ₃	1.36	1.36	
Al ₂ O ₃			
TiO ₂		1.09	
GeO ₂		3.20	
Gd ₂ O ₃			
nd	1.7341	1.7486	1.7001
vd	53.6	52.3	58.9

25 Gemäß der vorliegenden Erfindung kann optisches Glas
mit einem hohen Brechungsindex und niedriger Streuung,
insbesondere optisches Glas mit einem Brechungsindex
(nd) von 1,69 bis 1,81 und einer Abbe'schen Zahl (vd)
von 45 bis 59 stabil im industriellen Maßstab herge-
stellt werden.